

0 - 770561

На правах рукописи

Харченко

ХАРЧЕНКО Елена Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХОДЕ
РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСИЙ
БРОМИДА СЕРЕБРА В ГЕЛЕВОЙ СРЕДЕ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Кемерово – 2008

Диссертация выполнена в Проблемной научно-исследовательской
лаборатории спектроскопии твердого тела ГОУ ВПО
«Кемеровский государственный университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Ларичев Тимофей Альбертович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кузнецов Леонид Леонидович

кандидат химических наук,
доцент
Звиденцова Надежда Семеновна

Ведущая организация:

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 27 июня 2008 г. в 10⁰⁰ час. на заседании диссертационного
Совета Д 212.088.03 в ГОУ ВПО «Кемеровский государственный универси-
тет» (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО
«Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан « » 2008 года.



Ученый секретарь Совета Д 212.088.03,
д-р хим. наук, профессор

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized initial 'К' followed by a long horizontal stroke.

Е.И. Кагакин

Актуальность проблемы

Основным требованием к фотографическим материалам во все времена было обеспечение регистрации изображения с максимальной информационной емкостью за минимальный промежуток времени. В условиях интенсивного развития электронных систем регистрации оптической информации, конкурентоспособными оказываются галогенидосеребряные фотоматериалы, сочетающие высокие показатели с точки зрения, как светочувствительности, так и разрешающей способности.

Задача оптимизации организации фотографического процесса в настоящее время решается на уровне отдельных галогенидосеребряных микрокристаллов. Создание ансамбля микрочастиц с заранее заданными свойствами является сложной инженерной задачей. В технологии галогенидосеребряных фотоматериалов в результате проведения стадии кристаллизации должна быть получена дисперсия AgHal с размерами микрокристаллов (МК) от 100 до 2000 нм в желатиновом геле (фотографическая эмульсия). При этом получаемые МК должны обладать заранее заданными гранулометрической и кристаллографической однородностью и иметь вполне определенное распределение галогенидионов и примесей в объеме кристалла.

В процессе укрупнения микрокристаллов после завершения зародышеобразования, ключевым является процесс рекристаллизации, т. е. роста более крупных кристаллов дисперсии за счет менее крупных частиц той же фазы в закрытой (физическое или Оствальдовское созревание) или открытой (двухструйная кристаллизация) системах. Понимание механизма и движущих сил процесса рекристаллизации позволило бы решить широкий круг как технологических, так и фундаментальных проблем в современной фотографической и коллоидной химии. Поэтому актуальной, на наш взгляд, является задача разработки модели массопереноса в бидисперсных системах, приводящего к формированию морфологически однородных анизотропных частиц. Все вышесказанное и определило цели и задачи представленной работы.

Цель работы

Оценить возможности использования спектрально-турбидиметрического метода для исследования массообменных процессов в дисперсиях бромида серебра.

Изучить особенности протекания процесса рекристаллизации в дисперсиях бромида серебра, приводящей к формированию анизотропных пластинчатых микрокристаллов.

Научная новизна

Впервые проведен теоретический расчет коэффициента ослабления света для дисковидных кристаллов бромида серебра в водной среде с варьированием толщины дисков в интервале 0,25–0,60 мкм и диаметра дисков в интервале 0,3–1,2 мкм.

Проведен теоретический расчет удельной мутности для дисперсий бромида серебра со сфероидальными частицами в интервале диаметров от 10 до 1000 нм с шагом 10 нм в водной среде в спектральном диапазоне падающего света от 380 до 750 нм с шагом 10 нм.

Защищаемые положения

Закономерности рассеяния света изометрическими и дисковидными микрокристаллами бромида серебра в водной среде при изменении их дисперсионных характеристик в интервале длин волн падающего света от 380 до 750 нм.

Закономерности протекания массообменных процессов в ходе рекристаллизации в гелевой фазе дисперсий бромида серебра в присутствии центров роста различной морфологии.

Практическая значимость

Разработана методика определения радиуса эффективного массопереноса для центров роста разной природы при рекристаллизации моно- и бимодальных дисперсий бромида серебра в геле.

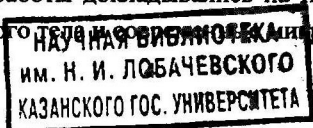
Результаты работы были использованы при разработке новых перспективных фотоматериалов специального назначения в организации в/ч 33825.

Публикации

По теме диссертации имеется 23 публикации.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на III–VI Международных конференциях «Химия твердого тела и нанотехнологии»



(Кисловодск, 2003–2006), International Symposium on Silver Halide Technology «At the Forefront of Silver Halide Imaging» (California, USA, 2004), Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004», «Ломоносов-2005», «Ломоносов-2006» (Москва, 2004-2006), XI Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004), Международных конференциях «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9 и ФХП-10)» (Кемерово, 2004, 2007), III, IV Международных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2004, 2006), Beijing International Conference on Imaging «Technology and Applications for the 21st Century» (Beijing, 2005), International Congress of Imaging Science ICIS'06 (Rochester, New York, USA, 2006), Международном симпозиуме «Фотография в XXI веке: традиционные и цифровые процессы» (Санкт-Петербург, 2006).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой научно-технической и патентной литературы, включающего 66 источников. Содержит 90 страниц машинописного текста, 66 рисунков, 8 таблиц.

Краткое содержание работы

Первая глава содержит анализ научно-технической и патентной литературы, освещающей процессы формирования и роста кристаллов вообще и массовой кристаллизации, в частности. Особое внимание уделяется обсуждению современных теоретических моделей, описывающих массовую кристаллизацию галогенидов серебра, проводимую способом двухструйной кристаллизации в водно-желатиновой системе.

Проведенные исследования показали, что корректное описание процессов формирования и роста микрокристаллов галогенидов серебра может быть реализовано только при условии учета собственного поведения ультрадисперсных частиц, которые непрерывно генерируются в системе (контролируемая двухструйная кристаллизация) или вводятся в нее извне (рекристаллизация). Учет материального баланса между растворяющимися и растущими микрокристаллами позволяет объяснить практически весь круг явлений, связанных с протеканием массовой кристаллизации галогенидов серебра в водно-желатиновых системах [1].

Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о движущей силе массопереноса в ходе формирования анизотропных пластинчатых микрокристаллов галогенидов серебра. Прояснить ситуацию могло бы сравнительное исследование относительной способности центров роста разной природы (зародышей пластинчатых микрокристаллов, самих ПМК и изометрических кристаллов разного размера) выступать в качестве акцепторов материала в ходе процесса рекристаллизации. Для того, чтобы минимизировать эффект собственного взаимодействия центров роста между собой, необходимо обеспечить иммобилизацию всех частиц в системе. Требуемая неподвижность может быть достигнута, если процесс рекристаллизации осуществлять в гелевой среде.

Все вышеизложенное и определило круг решаемых в нашей работе задач. Нами была предпринята попытка выявить основные закономерности массопереноса в ходе рекристаллизации в среде желатинового геля дисперсии бромида серебра, включающей в себя центры роста разного типа и в различной концентрации, а также малоразмерные частицы.

Во второй главе представлены методы и методики проведения экспериментов и измерений. Приведено описание лабораторной установки синтеза фотографических эмульсий, методики синтеза эмульсии с пластинчатыми микрокристаллами, малоразмерной эмульсии, методика проведения рекристаллизации в гелевой среде, методика дисперсионного анализа.

Синтез малоразмерной эмульсии (МРЭ) проводили методом контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК). Размер микрокристаллов МРЭ определяли спектрально-турбидиметрическим методом. Пластинчатые микрокристаллы синтезировали двумя способами: методом КДК и методом рекристаллизации малоразмерных эмульсий.

Для проведения рекристаллизации в геле индивидуальные эмульсии или их смеси помещали в водно-желатиновый расплав, устанавливали требуемую концентрацию избыточных бромид-ионов и проводили быстрое студение.

Дисперсионные и гранулометрические характеристики пластинчатых микрокристаллов: средний эквивалентный диаметр ($d_{эв}$, мкм), коэффициент вариации МК по размерам (C_v , %), кристаллографическую однородность (S_T , %) определяли методом оптической микроскопии. Ошибка определения среднего эквивалентного диаметра и коэффициента вариации МК по размерам составляет 10 % и 15 %, соответственно.

Спектрально-турбидиметрические исследования проводили с использованием спектрофотометра «Shimadzu UV-1700». Для этого исходные эмульсии разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация серебра в образцах составляла 0,05 г/л. Полученные растворы помещали в стеклянные кюветы толщиной 1–2 см и измеряли оптическую плотность образца относительно дистиллированной воды.

Третья глава посвящена исследованию потенциальных возможностей метода спектральной турбидиметрии при изучении массообменных процессов в дисперсиях бромида серебра. Контроль изменения размера коллоидных частиц в ходе рекристаллизации является достаточно сложной проблемой. Наиболее традиционный метод электронной микроскопии отличается высокой трудоемкостью, и, к тому же, в данном случае мало пригоден из-за протекания паразитных процессов рекристаллизации на стадии подготовки реплик. Методом, который позволяет, при минимальном вмешательстве в систему, обеспечить определение среднего диаметра растущих частиц и уменьшение концентрации микрокристаллов МРЭ, является, по нашему мнению, спектральная турбидиметрия [2].

В общем случае в спектрально-турбидиметрическом методе величина ослабления света, проходящего через дисперсию микрочастиц может быть рассчитана с использованием теории Ми. Нами был проведен расчет коэффициента ослабления света (экстинкции) $Q(ext)$ системы, включающей в себя сфероидальные частицы бромида серебра в водной среде в интервале диаметра частиц от 10 до 1000 нм (с шагом в 10 нм) и в спектральном диапазоне от падающего света от 380 до 750 нм (с шагом в 10 нм).

На основании известных значений $Q(ext)$ может быть проведен расчет теоретической удельной мутности ($[\tau]$) дисперсии бромида серебра в воде с использованием формулы:

$$[\tau] = \frac{3}{2} \times \frac{Q(ext)}{\rho(z/cm^3) \times d(cm)}, \quad (1)$$

где ρ – плотность материала дисперсной фазы (AgBr), d – диаметр сфероидальных частиц. Как видно из уравнения (1), при данном способе расчета удельная мутность имеет размерность $[cm^2/g]$. На Рис. 1 представлены полученные теоретические спектры мутности для дисперсий бромида серебра с логнормальным распределением по размеру в водной среде.

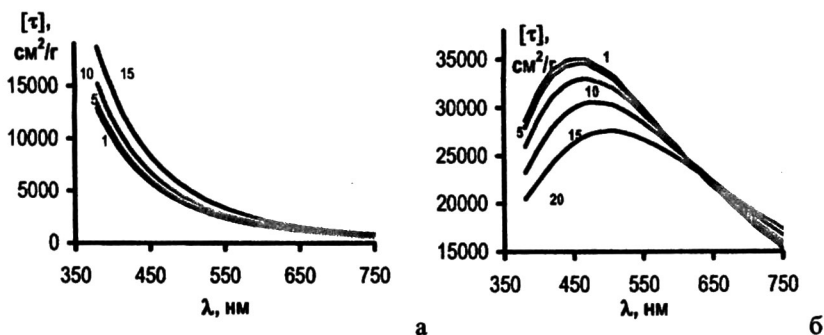


Рис. 1. Расчетные зависимости удельной мутности для ансамбля сфероидальных частиц бромида серебра со средним диаметром 90 (а) и 300 (б) нм с логнормальным распределением в водной фазе. Цифры у кривых соответствуют коэффициенту вариации по размеру.

Для сравнения экспериментальных и теоретических спектральных зависимостей мутности были использованы эмульсии AgBr, содержащие кубические микрокристаллы с высокой степенью однородности. Микрофотография одного из образцов эмульсионных МК представлены на Рис. 2, а пример сопоставления теоретических и экспериментальных кривых – на Рис. 3.

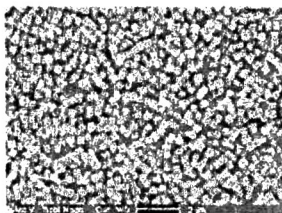


Рис. 2. Электронная микрофотография фотоэмульсионных кубических микрокристаллов AgBr, полученных методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Средняя длина ребра – 360 нм, коэффициент вариации по размеру – 10 %.

Можно видеть, что в соответствие с ожиданиями значение среднего эквивалентного диаметра микрокристаллов, полученное методом спектральной турбидиметрии, оказывается выше, чем средняя длина ребра куба, определяемая при обработке фотографий.

Что касается собственно фотоэмульсионных пластинчатых микрокристаллов галогенидов серебра, то их геометрия наиболее близка к геометрии

дисковидных частиц. Для расчета параметров светорассеяния в такой ситуации мировой практике чаще всего используют коммерческие математические пакеты, которые труднодоступны из-за их дороговизны. Однако благодаря любезной поддержке Л.А. Парамонова из Сибирского федерального университета в нашем распоряжении оказалась программа, позволяющая рассчитать коэффициент ослабления света ($C(\text{ext})$) для хаотически ориентированных цилиндров при известных диаметре (d) и толщине цилиндра (h), длине световой волны в среде, окружающей частицы (λ_m) и относительному показателю преломления (m).

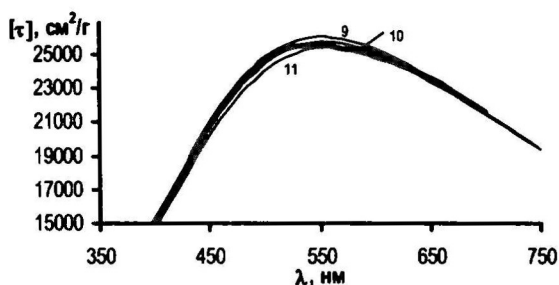


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных зависимостей удельной мутности от длины волны падающего света (жирная линия) и расчетных зависимостей для ансамбля сфероидальных частиц AgBz с логнормальным распределением в водной фазе (тонкие линии) и средним диаметром 360 нм (б). Цифры у кривых соответствуют коэффициенту вариации по размеру.

С помощью данной программы нами были проведен расчет удельной мутности ($[\tau]$) для монодисперсных дисковидных частиц состава AgBz в водной фазе при длине волны света источника от 380 до 750 нм. Наибольший интерес для нас представляла информация об изменении спектральной зависимости удельной мутности при изменении диаметра и толщины таблитчатых микрорекристаллов.

На рис. 4 представлены расчетные зависимости коэффициента ослабления от длины волны падающего света для монодисперсных дисковидных микрорекристаллов диаметром 1 мкм с изменением толщины этих кристаллов в интервале 0,25–0,5 мкм.

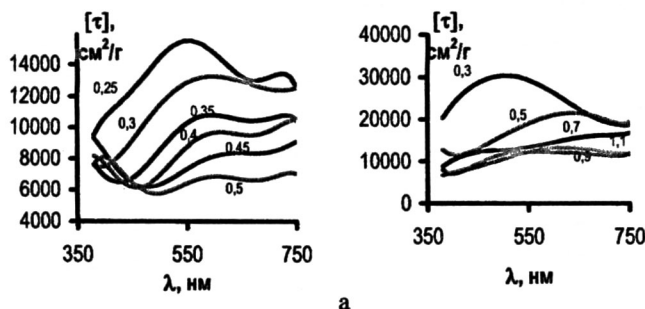


Рис. 4. Расчетные зависимости удельной мутности для ансамблей монодисперсных дисковидных бромидосеребряных частиц диаметром 1 мкм (а) и толщиной 0,3 мкм (б) в водной фазе от длины волны падающего света. Цифры у кривых соответствуют толщине дисков (а) и диаметру дисков (б) в мкм.

Возможность использования метода спектральной турбидиметрии для исследования массообменных процессов в ходе рекристаллизации дисперсий бромида серебра в гелевой среде была показана в экспериментах с малоразмерными эмульсиями. Например, на рис. 5 показан полученный спектр мутности системы, образовавшейся в результате рекристаллизации. Хотя внешне эта зависимость проявляет определенное сходство с теоретическими кривыми мутности для малоразмерных микрокристаллов, на самом деле она не может быть удовлетворительно описана кривыми для мономодальной системы.

Зависимость, подобная приведенной экспериментальной может быть получена только при принятии гипотезы о бимодальном распределении микрочастиц, образующихся в результате рекристаллизации (Рис. 5). Подобная гипотеза опирается на изложенную ранее модель массообменного взаимодействия в гелевой среде и подтверждается результатами электронно-микроскопического анализа (см. Рис. 6).

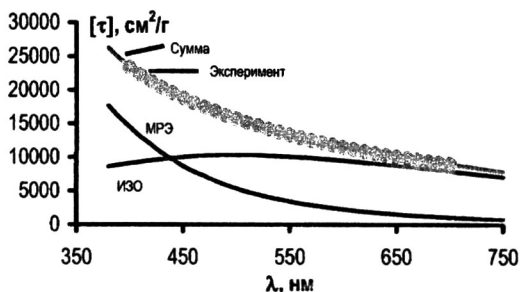


Рис. 5. Сравнение экспериментальной зависимости спектральной мутности системы, полученной в ходе рекристаллизации в геле малоразмерной эмульсии и расчетной зависимости, полученной для бимодальной смеси микрокристаллов с дисперсионными характеристиками:

МРЭ $d = 100$ нм $C_V = 20$ %; ИЗО $d = 260$ нм, $C_V = 30$ %.

Массовое соотношение ИЗО : МРЭ = 60 : 40.

В соответствие с уравнением Гиббса–Томсона зависимость растворимости от радиуса частицы носит обратно экспоненциальный характер. Поэтому с увеличением размеров микрокристаллов степень различие в растворимости, обусловленное различием их размеров, должно нивелироваться. Это должно приводить к росту стабильности дисперсий к процессам рекристаллизации.

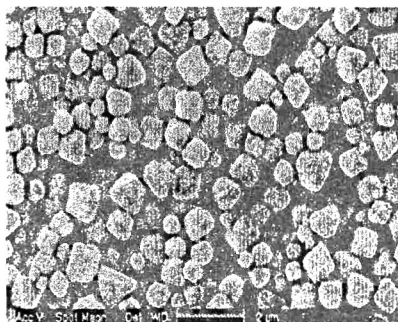


Рис. 6. Электронная микрофотография частиц, образующихся при рекристаллизации в геле малоразмерной эмульсии (система соответствует экспериментальной кривой на Рис. 5).

Тенденцию к ослаблению интенсивности процесса рекристаллизации можно проследить на примере однородных изометрических микрокристаллов AgBr с эквивалентным диаметром свыше 200 нм. В этом случае при рекристаллизации эмульсии в геле в системе наблюдается очень незначительные изменения спектра

ослабления света (см. Рис. 7, кривые 1, 2). В случае, когда эквивалентный диаметр исходных микрокристаллов превышает 300 нм, изменения спектра ослабления света в ходе рекристаллизации не наблюдается (Рис. 7, кривые 3, 4).

Четвертая глава посвящена проблеме выявления движущих сил процесса массопереноса при росте пластинчатых микрокристаллов в ходе рекристаллизации. Для анизотропных кристаллов существует определенная неясность с тем, какой именно из геометрических параметров определяет уровень их собственной растворимости в ходе рекристаллизации. В этой связи нами была предпринята попытка выявить факторы, определяющие эффективный перенос материала от малоразмерных кристаллов к пластинчатым.

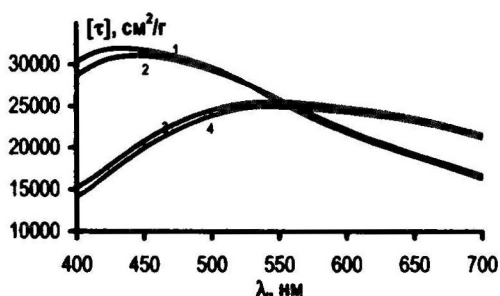


Рис. 7. Спектральные зависимости удельной мутности для изометрических микрокристаллов, до (1, 3) и после (2, 4) рекристаллизации в гелевой среде в течении 20 суток. Эквивалентный диаметр исходных частиц: 1, 2 – 270 нм; 3, 4 – 380 нм.

Для проведения экспериментов были синтезированы бромидосеребряные эмульсии двух типов: содержащие малоразмерные частицы с разным средним диаметром и содержащие пластинчатые кристаллы с различной средней толщиной.

Для управления размером получаемых малоразмерных микрокристаллов использовали метод изменения температуры в ходе синтеза методом КДК. Средний диаметр образующихся в результате синтеза AgBr микрочастиц (табл. 1) определяли спектрально-турбидиметрическим методом.

Таблица 1

Расчетные значения диаметра микрокристаллов малоразмерных эмульсий

Обозначение эмульсии	F40	F45	F50	F55
t синтеза, °C	40	45	50	55
d (МК), нм	89	105	123	128

Для получения пластинчатых микрокристаллов AgBr разной толщины отдельные порции одной и той же исходной эмульсии были подвергнуты физическому созреванию в контролируемых условиях в присутствии аммиака и избытка бромид-ионов. На рис. 9 показаны спектральные зависимости удельной мутности для используемых ПМК. Дисперсионные характеристики данных микрокристаллов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Дисперсионные характеристики пластинчатых микрокристаллов, использованных в эксперименте

Обозначение	Средний эквивалентный диаметр, мкм	Коэффициент вариация, %	Толщина (оценка по спектру мутности), мкм
T0	$2,5 \pm 0,3$	30	$0,15 \pm 0,02$
T3	$2,4 \pm 0,2$	25	$0,25 \pm 0,3$
T5	$2,4 \pm 0,2$	26	$0,32 \pm 0,3$

Полученные эмульсии индивидуально или в смеси подвергали рекристаллизации в гелевой среде в присутствии избытка бромид-ионов ($pBr \sim 1$). Контроль изменения дисперсионных характеристик частиц в системе в результате рекристаллизации осуществляли методами оптической микроскопии и спектральной турбидиметрии.

Полученные в ходе исследований экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что при рекристаллизации в системе, состоящей из малоразмерных частиц и пластинчатых микрокристаллов важное влияние на эффективность массопереноса оказывает соотношение толщины ПМК и диаметра малоразмерных частиц. На Рис. 9 представлены спектральные зависимости мутности для частиц, полученных в результате взаимодействия в геле ПМК разной толщины с изометрическими микрокристаллами диаметром 125 нм. Анализ полученных зависимостей дает основания полагать, что в присутствии более толстых пластинчатых микрокристаллов достигается существенно более высокая степень превращения исходной системы.

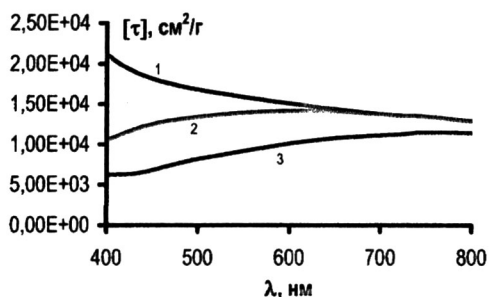


Рис. 8. Спектральные зависимости удельной мутности используемых в экспериментах ПМК: 1 – Т0; 2 – Т3; 3 – Т5.

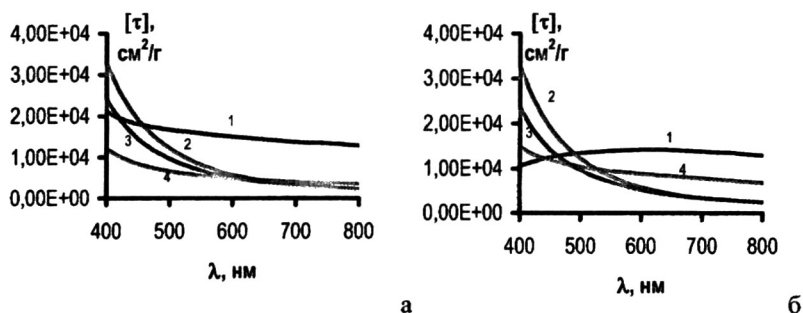


Рис. 9. Спектральные зависимости удельной мутности для экспериментов по рекристаллизации в присутствии тонких Т0 (а) и толстых Т5 (б) пластинчатых микрокристаллов. Цифрами обозначены кривые, соответствующие системам:

- 1 – исходные ПМК; 2 – МРЭ после рекристаллизации в геле;
- 3 – смесь ПМК + МРЭ (1 : 10 по массе) после рекристаллизации в геле;
- 4 – ПМК + МРЭ (1 : 1 по массе) после рекристаллизации в геле.

В пятой главе проводится обсуждение вопроса о взаимосвязи условий проведения рекристаллизации AgBr дисперсий в гелевой среде и морфологии частиц, образующихся в результате этой рекристаллизации. В частности, известно, что при рекристаллизации МРЭ в системах с низкой концентрацией бромида серебра формируются преимущественно изометрические микрокристаллы, а в системах с высокой концентрацией AgBr – ПМК (см. Рис. 10).

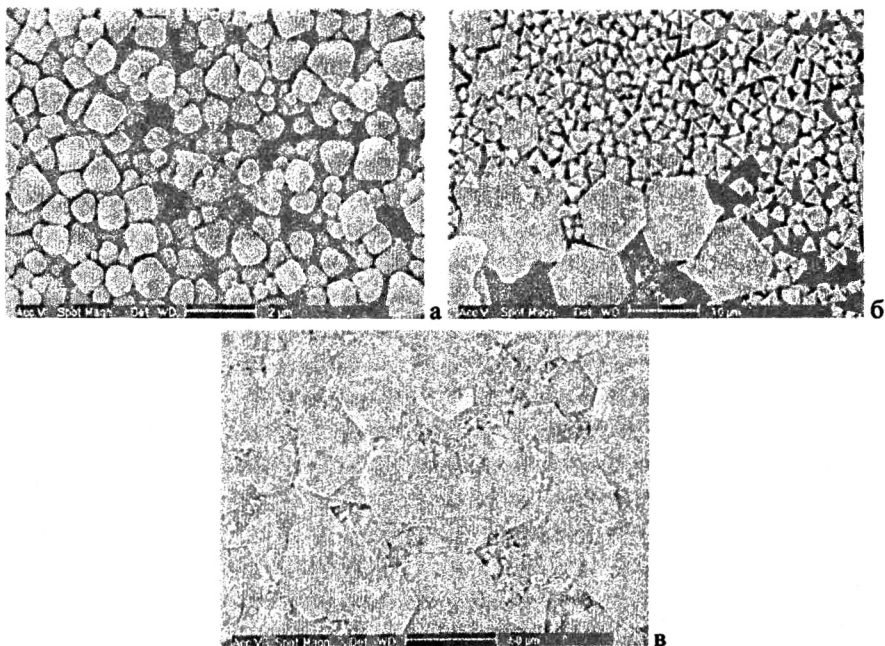


Рис. 10. Электронные микрофотографии частиц, образующихся при рекристаллизации в геле малоразмерной эмульсии при концентрации бромида серебра в дисперсии: а – 0,02 М; б – 0,04 М; в – 0,2 М.

С нашей точки зрения причина данного явления заключается в конкуренции за материал центров роста разного типа. Доминирующими центрами роста являются зародыши пластинчатых кристаллов. Однако при достаточно низкой концентрации МК МРЭ в геле расстояние между этими зародышами становится чрезвычайно большим. В этих условиях возрастает вероятность того, что роль центра роста при созревании будут играть не только зародыши пластинчатых кристаллов, но и обычные кристаллы МК МРЭ, растворимость которых окажется достаточно низкой. В геле, в силу неподвижности частиц, для каждого центра роста окружение из малоразмерных частиц оказывается статичным. В этой ситуации высокая начальная скорость роста кристаллов уже не имеет решающего значения в конкуренции за материал. Поэтому в реальных условиях рекристаллизации может сложиться ситуация, когда более интенсивный массоперенос может осуществляться между близкими частицами, обладающим малым различием в растворимости, по сравнению с массопереносом между удаленными частицами, значительно различающимися по размеру. Как следст-

ние, в данной ситуации среди итоговых микрокристаллов будут представлены как пластинчатые, так и изометрические микро-кристаллы.

Полученные в работе экспериментальные данные вновь подтвердили наличие ранее установленной взаимосвязи между средним межчастичным расстоянием для исходных МК МРЭ и средним эквивалентным диаметром образующихся при рекристаллизации ПМК [1]. С ростом межчастичного расстояния эффективность формирования ПМК в среде геля снижается, что вероятнее всего обусловлено уменьшением количества малоразмерных МК, попадающих в область эффективного массообмена для зародышей пластинчатых микрокристаллов. Однако разные теоретические модели (Рис. 11) по-разному описывают происходящее при этом изменение радиуса эффективного массопереноса. Модель дисковидной области массопереноса предсказывает увеличение радиуса при снижении концентрации исходных частиц в системе (Рис. 12, кривая 1), что может быть обусловлено ослаблением собственной рекристаллизации малоразмерных частиц в системе. В то же время предсказываемое сфероидальной моделью снижение радиуса эффективного массопереноса при снижении концентрации малоразмерных частиц (Рис. 12, кривая 2) не может найти удовлетворительного объяснения. Поэтому в дальнейшем при интерпретации получаемых данных мы использовали представления о дисковидной форме области эффективного массопереноса.

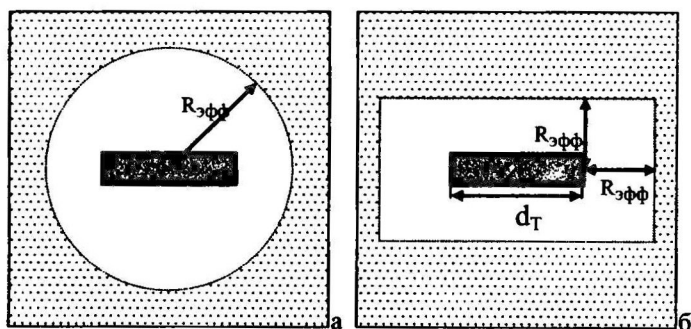


Рис. 11. Возможные схемы распределения области эффективного массопереноса вокруг растущего ПМК в ходе рекристаллизации AgBr МРЭ в гелевой среде: а – сфероидальная модель; б – дисковидная модель.

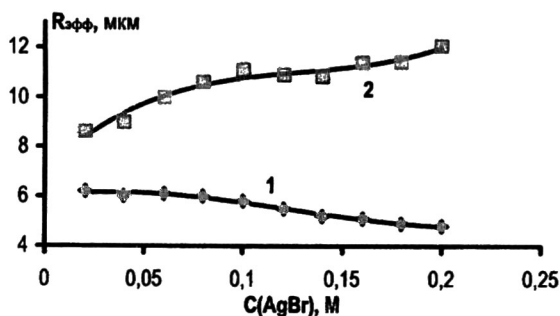


Рис. 12. Зависимость радиуса эффективного массопереноса для растущих ПМК в приближении диска (1) и сферы (2) от концентрации бромида серебра в системе.

Нами были проведены эксперименты по исследованию рекристаллизации смесей малоразмерных и крупных микрокристаллов. Соотношение частиц разного размера в системе задавали, добавляя к исходной МРЭ различное количество эмульсии с крупными изометрическими кристаллами. Пример оптических микрофотографий частиц, получаемых в результате рекристаллизации, представлены на Рис. 13.

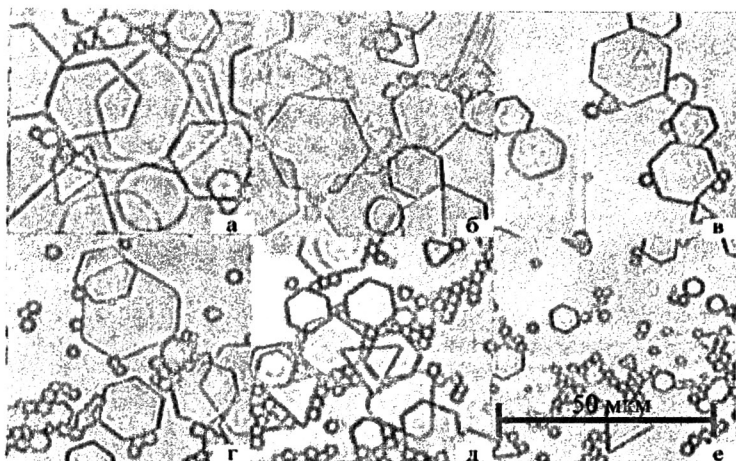


Рис. 13. Оптические микрофотографии (x800) МК AgBr, полученные в ходе их рекристаллизации при добавлении различного количества кубических кристаллов.

Эквивалентный диаметр кубических кристаллов составляет

0,3 мкм. Молярная концентрация бромида серебра в кубических кристаллах:

(а) $C = 1,0 \times 10^{-4}$ М; (б) $C = 2,0 \times 10^{-4}$ М; (в) $C = 5,0 \times 10^{-4}$ М; (г) $C = 1,0 \times 10^{-3}$ М; (д) $C = 2,0 \times 10^{-3}$ М; (е) $C = 5,0 \times 10^{-3}$ М.

Поскольку средняя масса образующихся при рекристаллизации пластинчатых кристаллов во всех случаях оказывается выше, чем средняя масса изометрических МК, то можно прийти к заключению о том, что эффективность зародышей ПМК в качестве центров роста во всех случаях оказывается выше, чем у изометрических МК. Однако данная эффективность в основном обусловлена анизотропным характером роста этих микрокристаллов в ходе рекристаллизации. На практике, для обеспечения нормального роста ПМК в условиях эксперимента достаточно использование материала (малоразмерных МК), находящегося в радиусе порядка 3,5 мкм от его больших плоскостей. И хотя, как показывают эксперименты, величина эффективного радиуса для ПМК может достигать 9 мкм, в условиях достаточно высокой концентрации исходных малоразмерных частиц латеральный рост ПМК обеспечивается за счет материала из областей, близко прилегающих к его большим плоскостям. Это дает ПМК известные преимущества, в особенности при низкой концентрации конкурирующих изометрических центров роста, для которых на поздних стадиях рекристаллизации требуется поступление материала с дистанции, примерно вдвое превышающую предельный путь растворенного вещества для ПМК.

В целом, результаты экспериментов указывают на то, что при рекристаллизации в гелевой фазе, как крупные изометрические кристаллы, так и зародыши ПМК являются эффективными центрами роста, если они находятся в окружении многочисленных малоразмерных частиц. Варьируя концентрацию и размер изометрических кристаллов, можно менять относительную долю малоразмерных частиц, которые будут обеспечивать рост ПМК. Тем самым можно управлять средним эквивалентным диаметром пластинчатых микрокристаллов, образующихся в ходе рекристаллизации. Как было установлено, определяющее влияние на дисперсионные характеристики ПМК оказывает межчастичное расстояние для альтернативных центров роста. Однако при этом дисперсионные характеристики самих изометрических микрокристаллов (с эквивалентным диаметров в интервале 200–350 нм) и их морфология (огранка) практически не оказывают влияния на эквивалентный диаметр итоговых ПМК. Данный вывод иллюстрируется Рис. 14.

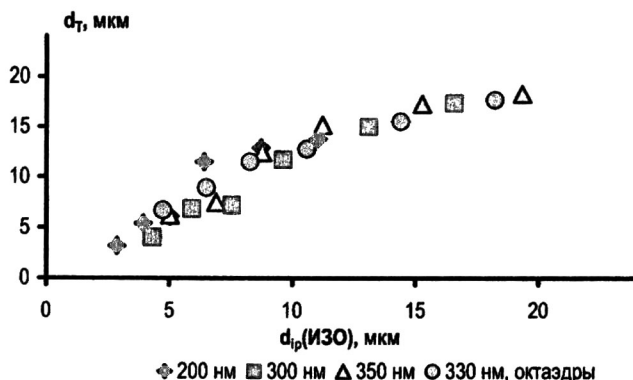


Рис. 14. Зависимость среднего диаметра ПМК, полученного в результате рекристаллизации, от исходного значения межчастичного расстояния для изометрических крупных кристаллов. Цифрами в легенде обозначены эквивалентные диаметры изометрических МК.

Основные результаты и выводы

Экспериментально показано, что способность дисперсий бромида серебра, содержащих изометрические частицы с эквивалентным диаметром от 50 до 500 нм, рассеивать свет может быть корректно описана с использованием общей теории Ми.

Экспериментально показано, что однородные по размеру дисперсии бромида серебра с эквивалентным диаметром частиц свыше 200 нм оказываются устойчивыми к процессу рекристаллизации в гелевой среде в присутствии избытка бромид-ионов ($pBг \sim 1$).

Экспериментально показано, что морфология частиц, образующихся в результате рекристаллизации дисперсий бромида серебра в гелевой среде, зависит от концентрации частиц в исходной дисперсии и относительной доли в ней центров роста разного типа.

Показано, что размером анизотропных пластинчатых кристаллов, образующихся в результате рекристаллизации дисперсий бромида серебра в гелевой среде можно управлять путем введения в систему альтернативных центров роста перед началом рекристаллизации.

Список литературы

1. Харченко, Е. Н. Рост кристаллов AgBr в ходе контролируемой кристаллизации [Текст] / Б. А. Сечкарев, Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Журнал «Кристаллография». – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 749–756.
2. Larichev, T. A. Investigation of Kinetics of Recrystallization of Silver Halide Microcrystals by a Turbidimetric Method. [Текст] / T.A. Larichev, E.N. Dyudyaeva, M. Y. Young, H. C. Ahn // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. – 2000, Sante-Adele, Quebec, Canada. – P. 54–58.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Dyudyaeva (Harchenko), E. N. Investigation of Kinetics of Recrystallization of Silver Halide Microcrystals by a Turbidimetric Method. [Текст] / Т. А. Larichev, E. N. Dyudyaeva (Harchenko), M. Y. Young, H. C. Ahn // Proceeding of International Symposium on Silver Halide Imaging. – 2000, Sante-Adele, Quebec, Canada. – P. 54–58.
2. Дюдяева (Харченко), Е. Н. Рекристаллизация микрокристаллов AgBr в водно-желатиновом геле [Текст] / Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, Е. Н. Дюдяева (Харченко), Л.В. Сотникова, Б. А. Сечкарев // Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-8)». – Кемерово, 2001. – Т. 1. – С. 176.
3. Дюдяева (Харченко), Е. Н. Исследование кинетики рекристаллизации микрочастиц AgBr в желатиновом геле [Текст] / Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, Е. Н. Дюдяева (Харченко), Б. А. Сечкарев // Тезисы докладов X Национальной конф. по росту кристаллов (НКРК-2002) / Российская академия наук Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова. – М., 2002. – С. 287.
4. Дюдяева (Харченко), Е. Н. Закономерности рекристаллизации микрокристаллов бромида серебра в желатиновом геле [Текст] / Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, Е. Н. Дюдяева (Харченко) // Междунар. симп. «Фотография XXI веке». – СПб., 2002. – С. 59–60.
5. Харченко, Е. Н. Рекристаллизация бромидосеребряных микрочастиц в среде желатинового геля [Текст] / Т. А. Ларичев, Е. Н. Харченко, А. Б. Абишева // Сб. тезисов III Междунар. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2003. – С. 78–81.

6. Харченко, Е. Н. Исследование кинетики рекристаллизации микрокристаллов AgBr в водно-желатиновом геле [Текст] / Т. А. Ларичев, Е. Н. Харченко, А. Б. Абишева, Б. А. Сечкарев // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 6. – С. 815–821.
7. Harchenko, E. N. New model of AgHal microcrystals formation and growth during double jet crystallization [Текст] / Т. А. Larichev, E. V. Prosvirkina, A. B. Abisheva, E. N. Harchenko, B. A. Sechkarev // Proceedings of International Symposium on Silver Halide Technology. – California, USA, 2004. – P. 51–56.
8. Харченко, Е. Н. Исследование процесса массовой кристаллизации галогенидов серебра в водно-желатиновых системах [Текст] / Т. А. Ларичев, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)». – Кемерово, 2004. – Т. 1. – С. 585–588.
9. Harchenko, E. N. Tabular crystals nuclei generation during mass crystallization [Текст] / Т. А. Larichev, E. V. Prosvirkina, A. B. Abisheva, E. N. Harchenko, B. A. Sechkarev // Proceedings of International Symposium on Silver Halide Technology. – California, USA, 2004. – P. 127–129.
10. Харченко, Е. Н. Использование спектрально-турбидиметрического метода для определения дисперсионных характеристик изометрических микрокристаллов AgBr [Текст] / Т. А. Ларичев, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)». – Кемерово, 2004. – Т. 2. – С. 58–60.
11. Харченко, Е. Н. Формирование зародышей бромидосеребряных плоских микрокристаллов в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации [Текст] / Т. А. Ларичев, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)». – Кемерово, 2004. – Т. 1. – С. 589–592.
12. Harchenko, E. N. On AgHal microparticles formation and growth double jet crystallization [Текст] / Т. А. Larichev, E. V. Prosvirkina, A. B. Abisheva, E. N. Harchenko, B. A. Sechkarev // 2005 Beijing International Conference on Imaging: Technology and Applications for the 21st Century. – Beijing, China, 2005. – P. 42–43.
13. Harchenko, E. N. The influence of double jet crystallization conditions on tabular crystals nuclei generation [Текст] / Т. А. Larichev, E. V. Prosvirkina, A. B. Abisheva, E. N. Harchenko, B. A. Sechkarev // 2005 Beijing International Con-

- ference on Imaging: Technology and Applications for the 21st Century. – Beijing, China, 2005. – P. 44–45.
14. Харченко, Е. Н. Механизм микрокристаллов бромида серебра в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации [Текст] / Б. А. Сечкарев, Т. А. Ларичев, Е. Н. Харченко и др. // Ползуновский вестник. Общая химия и экология. – 2006. – № 2. – С. 70–75.
 15. Харченко, Е. Н. О механизме роста микрочастиц AgBr в ходе контролируемой кристаллизации [Текст] / Б. А. Сечкарев, Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Тезисы докладов Междунар. симп. «Фотография XXI века: Традиционные и цифровые процессы». – СПб., 2006. – С. 72–74.
 16. Харченко, Е. Н. Роль наноразмерных частиц в процессе массовой кристаллизации галогенидов серебра в водно-желатиновом геле [Текст] / Б. А. Сечкарев, Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Тезисы докладов IV Междунар. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации». – Иваново, 2006. – С. 29.
 17. Харченко, Е. Н. Рост кристаллов AgBr в ходе контролируемой кристаллизации [Текст] / Б. А. Сечкарев, Т. А. Ларичев, Е. В. Просвиркина, А. Б. Абишева, Е. Н. Харченко // Журнал «Кристаллография». – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 749–756.

Подписано к печати 03.03.2008. Формат 60x84¹/₁₆. Бумага офсетная № 1.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ № 390

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвуиздат».
650043, г. Кемерово, ул. Ермака, 7.

102